

γ 線を照射したKCl:Pb²⁺結晶のESRスペクトル

中峠哲朗*, 立川敏明**, 浅田弘志*

ESR Spectrum of KCl:Pb²⁺ Crystal Irradiated by γ -ray

Tetsuro NAKATAO, Toshiaki TATSUKAWA, and Hiroshi ASADA

(Received Feb. 28, 1991)

Many new ESR-signals are observed in a KCl single crystal, depending on the impurity Pb²⁺ and γ -radiation. They have frequently a systematic directional property such that a deviation of several degree angle from that of V_k-centre, and the intensities of signals vanish near 45°.

1. 序論

電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルを用いて, アルカリ・ハライドを母結晶とした格子欠陥の研究は, 着色中心を対象として比較的よく行なわれているが^{1, 2)}, 不純物欠陥を含む多種多様な欠陥については, あまりよく確立されていない. このような場合の一例として, 我々は不純物として Pb²⁺ イオンを混入した KCl 結晶の研究を, 主に, 分光学的方法により行なってきた³⁻⁵⁾.

今回我々は, 不純物として Pb²⁺ イオンを添加した KCl 単結晶中の不純物欠陥の状態を調べるために, γ 線を照射した結晶の ESR スペクトルを測定し, 新しく系統的な吸収線が観測されたことを報告する.

2. 測定と解析

使用した試料は, 純粋 KCl 及び不純物として Pb²⁺ イオンを 200~1000ppm 混入した単結晶を用いた. 試料中の不純物量は, ESR スペクトルの測定後に化学分析により確認した. それらを不純物濃度により

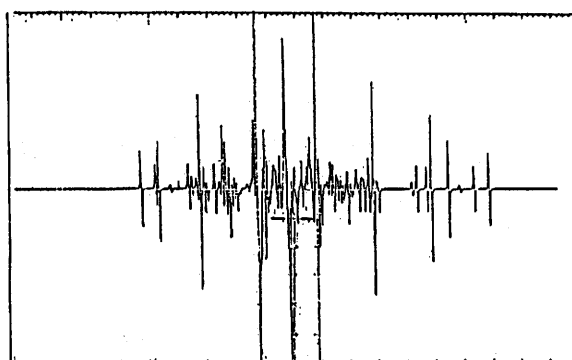
(1) 純粋試料, (2) 低濃度試料 (120ppm), (3) 中濃度試料 (320ppm), (4) 高濃度試料 (650ppm) と呼ぶ. これら各試料に対して液体窒素温度で γ 線を 7 kGy, 22 kGy, 43 kGy 照射した後, 速やかに ESR 測定を液体窒素温度で行った. また測定は結晶軸の [001] 方向を軸にして試料を回転させ, 結

* 応用物理学科

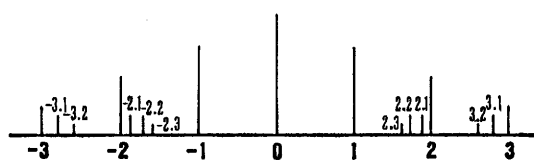
** 超低温物性実験施設

晶の $[100]$ 方向と磁場とのなす角度を変化させ、スペクトルの角度依存性を調べた。得られたスペクトルは図1(a)に示すように非常に複雑であり、解析が困難なため、各吸収線の中心位置と微分幅とをコンピュータに読み込んだのち、吸収線の同定を次のように行った。

まず、 V_k -centreによる吸収線⁶⁾が現われることが分かっているため、この吸収線の同定を行なう。結晶の対称性と磁場との関係から、図2のように4タイプ(A, B, C, D)の分子イオンによる吸収線が現われる。そのうち、今回の実験では同一平面内にあるAグループ(測定方位 $0^\circ \sim 90^\circ$ において吸収線間隔が広がる)を主に考え、Bグループ($90^\circ \sim 180^\circ$ において広がる)、C, Dグループのものは参考程度とする。 ^{35}Cl - ^{35}Cl 分子イオンによる強度比 $1:2:3:4:3:2:1$ の比較的是っきりした、ほぼ等間隔の7本の吸収線をまとめて主7吸収線と呼び、左から-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3の添え字をグループ名に付して呼ぶことにする。この7本の吸収線は振幅と間隔から決定する。次に ^{35}Cl - ^{37}Cl 及び ^{37}Cl - ^{37}Cl 分子イオンによる吸収線を決定する。ただしスペクトルの中央部付近は吸収線が込み入っているため、両端部付近のみを対象とし、これらをまとめて便宜上副吸収線と呼ぶ。また、これらの各副吸収線を図1(b)のように添え字を付して呼ぶ。副吸収線の位置は主7吸収線に関して相対位置が既知であるので、主7吸収線のデータより副吸収線の位置を計算して、測定テ



(a) ESRスペクトル



(b) 各吸収線の名称

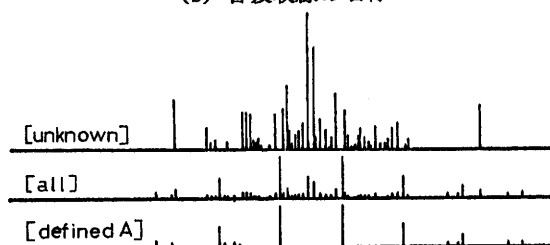
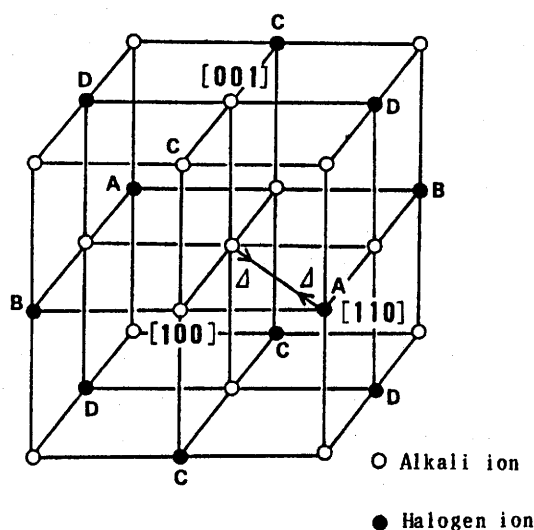
(c) V_k 吸収線の抽出処理の結果

図1 ESR信号とその解析

図2 V_k -centreの異方性

ータ中から自動的に抽出させ、その結果を確認する。今後主7吸収線、副吸収線を併せて V_k 吸収線と呼ぶ。

これらの操作によつて、観測された全吸収線を V_k 吸収線とそれ以外の吸収線（これを新吸収線と呼ぶ）とに区別した結果を図1(c)に示す。ただし本来新吸収線に現れるものが、 V_k 吸収線と重畳したために、この処理によつては一部欠ける場合がある。

3. 新吸収線の系統性

不純物 Pb^{2+} と γ 線照射とによつて生じる新吸収線は、純粋試料では小さく、 Pb^{2+} イオン濃度が高くなるにしたがつて現れる。以下には、主として、信号の扱いやすい「高濃度43kGy照射試料」を用いた例を示す。ただし、測定したE S Rスペクトルのうち、吸収線が込み入っておらずBグループの吸収線と重ならないと考えられる吸収線 $A_1 \sim A_3$ の領域に現われる新吸収線について検討する。また角度依存性については、7本の V_k 吸収線が明確に確定できる測定角度 45° 付近のデータについて V_k 吸収線と新吸収線を決定したのち、これを参照して、 $15^\circ \sim 75^\circ$ の範囲で角度依存性を調べた。

3.1 吸収線位置の角度依存性の検討

(1) 相対座標処理

新吸収線の位置の角度依存の系統性に着目する。 A_1 、 A_2 、 A_3 などの主7吸収線に類似した角度依存性を示す吸収線を見つけるために、 A_1 と A_3 間の間隔に対する新吸収線の相対位置で示して（図3(a)参照）、その角度依存性を調べる。図中太い実線及び点線が V_k 吸収線に対応する。これによつて得られた有効な系列及び特徴を以下に示す。

(a)主7吸収線類似系列...新吸収線の位置が測定方位に無関係に一定で、主7吸収線と類似の原因によるものであり、図3(a)に細い破線で示した一本だけが推定できる。

(b)傾きが小さい系列...新吸収線の位置が測定方位により変化するものは主7吸収線と異なる原因と考えられ、図中に細い実線で示したようになら多くの線が得られ、測定点も多数存在する良好な系統である。

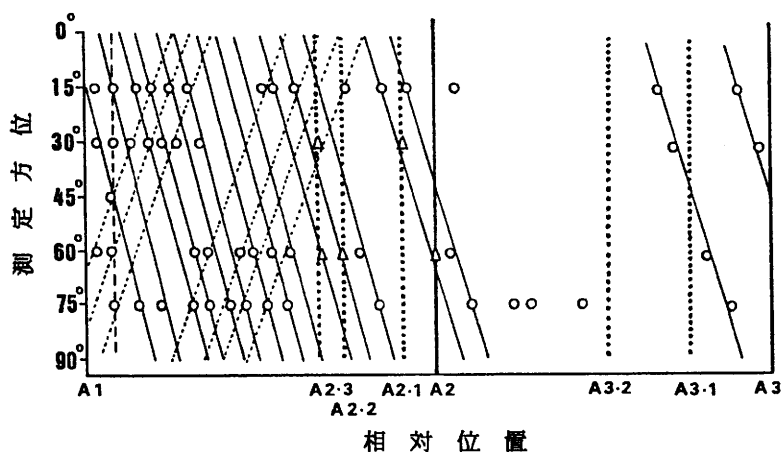
(c)その他の特徴...測定方位 45° において多くの新吸収線が消滅しており、著しい特徴として注目される。また一部で単独点が残る、その取扱いは不明である。

(2) 絶対座標処理

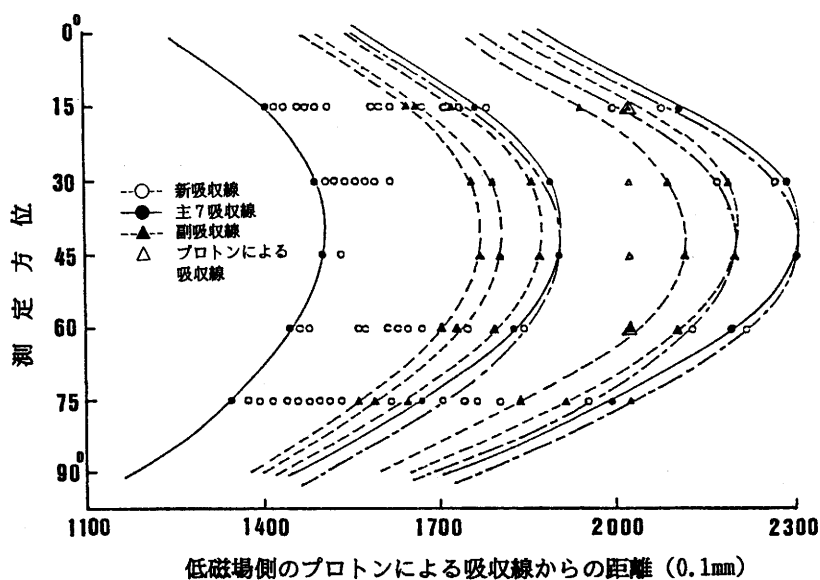
スペクトルの絶対座標を用いて新吸収線位置の系統性を検討する。E S Rスペクトル中には、プロトンによる吸収線が重なって現われている。この吸収線は角度依存性を示さないため、この吸収線を基準に各吸収線の位置を示した絶対座標における V_k 吸収線の角度依存性を図3(b)に実線で示す。しかし、角度 0° 、 90° は測定結果が複雑であり、吸収線位置を確定できないので、近似曲線のみを示した。

新吸収線について、(1)(b)で得られた系列を図中に点線で描くと、新吸収線の近似曲線の最大となる角度は V_k -Centre 吸収線の広がり最大となる角度位からみて約 3° ずれている。

このような新吸収線の特徴を測定した各試料について検討すると、このずれは約 3° または -3° となっている。また不純物濃度が中濃度、高濃度の試料全てにこのようなずれが見られるけれども、低濃度試料には、このような系統性は現れていないことは、この系列が Pb^{2+} イオンに依存しているこ



(a) 相対座標処理による傾きが小さい新吸収線の系統性
(△印は V_k 吸収線と重畳したものを推定)



(b) 絶対座標処理における新吸収線の系統性

図3 高濃度43kGy照射試料の新吸収線の系列

とを示唆している。今後はこの新吸収線群の生じる原因について検討することが望まれる。

3.2 スペクトル強度からみた V_k 吸収線と新吸収線

新吸収線の角度依存の系統性を検討する他の方法として強度を扱う。

3.2.1 吸収線強度の角度依存性

吸収線強度に角度依存性が見られる。ただし、測定時に他の吸収線との隣接や重なり、吸収などのために振幅の誤差が大きくなる場合がある点を注意する。

(a)主7吸収線の場合

各種不純物濃度の場合を比較すると、

(1)低濃度試料では、測定方位が変わっても強度は一定に近いものが多い。 A_{-1} , A_3 吸収線は正弦曲線形に近い。また中心部付近はスペクトルが込み入っているとはいえ、 A_{-1} 吸収線が A_0 吸収線より大きく出る角度があることが問題である。

(2)中、高濃度試料ではほぼ同形の曲線形をもつ。しかし、スペクトル強度が角度によらず一定に近くなるものがある。ただしこの時、測定結果が明確でないデータ（中濃度試料では角度 75° での全データ、 A_{-1} 吸収線の全データ、高濃度試料では A_{-1} , A_0 吸収線）を除いた。残りの吸収線の強度については信頼性があると考えられる。

(b)新吸収線の場合

一部で大きな誤差を含むものの、強度が 45° で突然消滅するのではなく、すべての場合に強度がなめらかに逐次変化して 45° 付近でのみ消滅し、主吸収線と大きく異なる特性である。曲線の形は測定方位 45° に関して左右対称に近い。

4. 結語

今回、KCl単結晶における不純物、及び γ 線照射の効果についてE S Rスペクトルを解析、検討を行い、次のことを報告した。

(1) KCl単結晶に不純物 Pb^{2+} イオンを混入し γ 線照射により生じた吸収線のうち、 V_k -centre による吸収線の近傍に、規則的な多数の新吸収線群が見出された。それら位置の角度依存性は V_k -centreのものよりも数度ずれている。

(2) 各吸収線の強度の角度依存性では、 V_k -centreによる吸収線の強度については、ほぼ正弦曲線的に変化するが、新吸収線は 45° で消滅し、その両側 $\pm 30^\circ$ で増大するという著しい違いや、やや不規則な変化などが見られるなど、問題が残った。

今後新吸収線の生成因子について解明するにあたっては新吸収線について位置的な対応だけでなく、強度についても併せて考える必要がある。

なお、この照射実験は京大原子炉実験所共同利用研究の下で行った。

参考文献

1. R.H.Silsbee : Electron Paramagnetic Resonance, ed. S.Geschwind (Plenum Press, 1972) p493.
2. 阿部英太郎 : 磁気共鳴吸収・物質の電氣的性質 (共立出版.1969) p129.
3. 浅田弘志, 中峠哲朗 : 福井大学工学部研究報告, 31(1983)249.
4. H.Asada and T.Nakatao : J. Phys. Soc. Jpn. 58(1989)3867.
5. H.Asada : to be published in Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991).
6. T.G.Castner and W.Kanzig : J. Phys. Chem. Solids 3(1957)178

